

Atty. Docket No.: 03364.P050
Express Mail #: EL634501841US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re the application of:

Ho-Jin Kweon, Hyun-Sook Jung, Geun-Bae Kim
Dong-Gon Park

For: **POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY
BATTERIES AND METHOD OF PREPARING THE SAME**

REQUEST FOR PRIORITY

Hon. Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application,
namely Korean Patent Application No. 99-22765 filed on June 17, 1999. A certified copy of the
document is enclosed herewith.

Respectfully submitted,

BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN

Dated: 6/6, 2000

By:


Eric S. Hyman Reg. No. 30, 139

12400 Wilshire Boulevard
Seventh Floor
Los Angeles, California 90025
(310) 207-3800





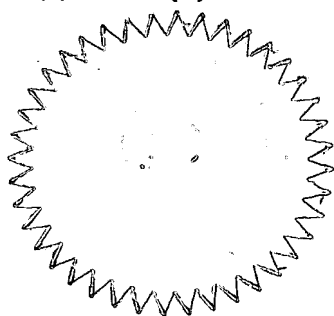
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

출원 번호 : 특허출원 1999년 제 22765 호
Application Number

출원 년 월 일 : 1999년 06월 17일
Date of Application

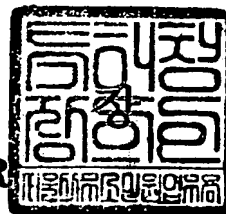
출원 인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)

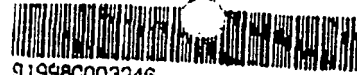


2000 년 02 월 03 일

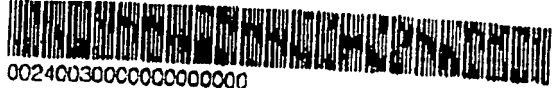
특 허 청

COMMISSIONER





919980003346



00240030000000000000

| | | | | | | | |
|--------------|---|---|---|---|---|---|---|
| 결 | 당 | 상 | 사 | 무 | 관 | 과 | 장 |
| 재 | | | | | | | |
| 주인등록증확인 여부 : | | | | | | | |

【서류명】 출원인 정보변경(경정) 신고서

【수신처】 특허청장

【제출일자】 1999.12.07

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사

【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【성명】 이영필

【대리인코드】 9-1998-000334-5

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 성명(명칭)의 국문표기

【변경(경정)전】 삼성전관 주식회사

【변경(경정)후】 삼성에스디아이 주식회사

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 성명(명칭)의 영문표기

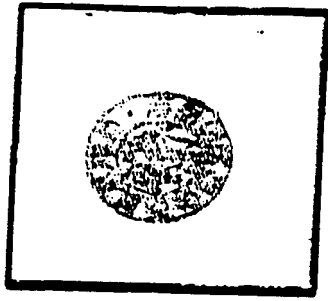
【변경(경정)전】 Samsung Display Devices Co., Ltd.

【변경(경정)후】 Samsung SDI Co., Ltd.

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 출원인인감

【변경(경정)후】 출원인인감



【위지】 특허법시행규칙 제9조· 실용신안법시행규칙 제27조· 의장법시행규칙 제28조
및 상표법시행규칙 제23조의 규정에 의하여 위와 같이 신고합니다.

대리인

이영필 (인)

【첨부서류】 1.기타첨부서류_1통[법인동기부등본]

| | |
|------------|--|
| 【서류명】 | 출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【참조번호】 | 2 |
| 【제출일자】 | 1999.06.17 |
| 【발명의 명칭】 | 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 그 제조 방법 |
| 【발명의 영문명칭】 | POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING THE SAME |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 삼성전관 주식회사 |
| 【출원인코드】 | 1-1998-001805-8 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 김원호 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000023-8 |
| 【포괄위임등록번호】 | 1999-000513-0 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 이상헌 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000453-2 |
| 【포괄위임등록번호】 | 1999-000525-2 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 권호진 |
| 【성명의 영문표기】 | KWEON,HO JIN |
| 【주민등록번호】 | 640516-1047719 |
| 【우편번호】 | 330-300 |
| 【주소】 | 충청남도 천안시 성성동 산 24번지 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 정현숙 |
| 【성명의 영문표기】 | JUNG,Hyun Sook |
| 【주민등록번호】 | 740130-2056123 |
| 【우편번호】 | 330-300 |
| 【주소】 | 충청남도 천안시 성성동 산 24번지 |
| 【국적】 | KR |

【발명자】

【성명의 국문표기】 김근배
【성명의 영문표기】 KIM, Geun Bae
【주민등록번호】 610414-1093716
【우편번호】 330-300
【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박동곤
【성명의 영문표기】 PARK, Dong Gon
【주민등록번호】 600302-1047517
【우편번호】 140-742
【주소】 서울특별시 용산구 청파동2가 숙명여자대학교
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김원호 (인) 대리인
 이상현 (인)

【수수료】

| | | |
|-----------------|------|-----------|
| 【기본출원료】 | 20 면 | 29,000 원 |
| 【가산출원료】 | 3 면 | 3,000 원 |
| 【우선권주장료】 | 0 건 | 0 원 |
| 【심사청구료】 | 8 항 | 365,000 원 |
| 【합계】 | | 397,000 원 |

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 위임장_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 고용량, 장수명의 리튬 이차 전지의 양극 활물질에 관한 것으로서, 리튬 이차 전지용 양극 활물질인 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2\text{-ZFZ}$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2\text{-ZSZ}$ (M 은 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 로 이루어진 군에서 선택되어지는 금속이고, x 는 0~1, y 는 0.01~0.1, z 는 0.01~0.1, a 는 1.00~1.1 이다.)의 분말에 금속 알콕사이드 용액을 사용하여 표면 처리함으로써 전기 화학 반응에 제일 중요한 영향을 미치는 인자인 표면 구조, 표면 물성의 성질을 변형시켜 보다 더 장수명, 고용량, 구조적 안정성의 특성을 향상시킨 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것 및 상기 금속 알콕사이드 용액으로 표면 처리된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

리튬 이차 전지, 양극 활물질, 금속 알콕사이드 용액

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 양극 활물질과 그 제조 방법{POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1 은 Al 용액으로 표면 처리한(300℃) a) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0102}$ 와 b) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0101.95}\text{F}_{0.05}$ 의 코인 전지의 1 사이클의 충방전 특성 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2 는 Al 용액으로 표면 처리의 유무에 따른 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0101.95}\text{F}_{0.05}$ 의 코인 전지 의 1 사이클의 충방전 특성결과를 나타낸 그래프이다 (a) 표면 처리 안함 b) Al 표면 처리).

도 3 은 Al 용액으로 표면 처리한(300℃) a) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0102}$ 와 b) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0101.95}\text{F}_{0.05}$ 의 코인 전지의 50 사이클 동안의 충방전 특성 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4 는 Al 용액으로 표면 처리의 유무에 따른 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0101.95}\text{F}_{0.05}$ 의 코인 전지의 50 사이클 동안의 충방전 특성 결과를 나타낸 그래프이다 (a) 표면 처리 안함 b) Al 표면 처리).

도 5 는 Al 용액으로 표면 처리의 유무에 따른 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0102}$ 의 코인 전지의 50 사이클 동안의 충방전 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다 (a) Al 용액으로 표면 처리한 것 b) Al 용액으로 표면 처리하지 않은 것).

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<6> 산업상 이용 분야

<7> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 $\text{Li}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 에서 산소의 일부를 플루오르(F) 또는 황(S)으로 치환한 양극 활물질에 대하여 금속 알콕사이드 (alkoxide) 용액으로 표면 처리함으로써 표면 성질을 변형시킨 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것과 그 제조 방법에 관한 것이다.

<8> 종래의 기술

<9> 비디오 카메라, 휴대 전화, 퍼스널 컴퓨터 등의 코드리스 포터블 기기의 소형, 경량화 및 고 기능화가 진행됨에 따라, 그 구동용 전원으로서 쓰이는 전지에 대해서도 고 에너지 밀도화의 요망이 높아지고 있다. 특히, 충전 가능한 리튬 이차 전지는 높은 에너지 밀도를 기대하고 국내외에서 활발히 연구 개발이 진행되고 있다.

<10> 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 이동이 가능한 유기 전해액 또는 폴리머 전해질을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에서 인터칼레이션/디인터칼레이션 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

<11> 리튬 이차 전지는 음극 재료(anode)로 리튬 금속이나 탄소 재료를 사용하고 있으며

, 양극(cathode)재료로는 리튬 이온의 삽입과 탈리가 가능한 금속의 칼코겐화(chalcogenide) 화합물을 사용하고 있다. 음극 재료로 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)상 리튬의 석출에 따른 폭발 위험성이 있고 리튬극의 충방전 효율이 낮은 점에서 음극 재료로는 리튬 금속 대신 탄소 재료로 대체되어 가고 있다.

<12> 한편, 양극 재료로는 초기에는 크롬산화물, 이산화망간(MnO_2)을 사용하였으나, 충·방전효율, 안전성 등에 문제가 있어 현재에는 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0 < x < 1$), $LiMnO_2$ 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다.

<13> Ni 계 양극 활물질을 사용하는 리튬 이차 전지는 큰 방전 용량의 특성으로 인하여 고용량 전지를 구성할 가능성이 무척 크나 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0 < x < 1$) 등의 활물질이 갖는 낮은 수명 특성과 구조적 불안전성 등으로 인하여 이러한 단점을 극복하려고 하는 니켈 계 양극 활물질의 개발이 요구되고 있다.

<14> 지금까지의 니켈계 양극 활물질은 $LiNiO_2$ 을 기본으로 하여 방전 용량과 수명 특성 그리고 구조적 안전성을 향상시킬 목적으로 Ni의 일부를 Co, Mn 등으로 치환한 $LiNi_{1-x}MxO_2$ ($0 < x < 1$) 분말을 고상반응 (solide state pocess), 공침법 (coprecipitation methode), 폴리머 킬레이팅 에이전트(polyner chelating agent)법 등으로 합성하는 방법이 개발 및 연구가 되어지고 있다.

<15> $LiNiO_2$ 의 충전, 방전 용량은 200 mAh/g 이상의 특성을 나타내고 있으나, 수명 특성이 나빠서 실제 전지에 사용이 불가능하며 합성하기 어려운 단점이 있다.

<16> 또한, $LiCoO_2$ 는 실온에서 $10^{-2} \sim 1$ S/cm 정도의 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이므로 널리 사용되고 있으나, 고율 충방전시 안정성이 낮다

는 문제가 있다.

<17> 이러한 단점을 극복하고자, 대한민국 특허 출원 제 97-56444 호에서는 Ni 의 일부를 Co 또는 Mn 등으로 치환된 $\text{LiNi}_{1-x}\text{MxO}_2$ 의 분말이 개발되고 있으며, 최근에는 Co 이외의 제3의 금속을 소량 첨가하는 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{CoxMyO}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Ce}$ 등 : $0 < x < 1$, $0 < y < 1$)의 분말들이 개시되어 있고, 또한, 미국 특허 출원번호 제 5773168호 (US Pat. 5773168)에서는 LiNiO_2 에서 산소의 일부를 플루오르(F)로 치환한 새로운 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 발명을 개시하고 있다.

<18> 그러나, 상기 기존의 발명들은 종래 기술의 문제점을 보완하였으나, 여전히 구조적 안정성 및 수명 특성등이 낮다는 단점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<19> 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하고자 안출된 것으로서, 리튬 이차 전지용 양극 활물질인 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{CoxMyO}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{CoxMyO}_2\text{-ZFZ}$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{CoxMyO}_2\text{-ZSZ}$, (M 은 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 로 이루어진 군에서 선택되어지는 금속이고, x 는 0~1, y 는 0.01~0.1, z 는 0.01~0.1, a 는 1.00~1.1 이다.) 분말을 합성하고 이들 분말을 금속 알콕사이드 용액을 사용하여 표면 처리를 함으로써 전기 화학 반응에 제일 중요한 영향을 미치는 인자인 표면 구조, 표면 물성의 성질을 변형시켜 보다 더 장수명, 고용량, 구조적 안정성의 특성을 향상시킨 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 개발하여 제공하는 것이다.

<20> 본 발명의 다른 목적은 상기 금속 알콕사이드 용액으로 표면 처리된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <21> 본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위하여 하기 화학식 1 내지 3의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서, 하기 화학식 1 내지 3의 화합물 분말에 금속 알콕사이드 용액을 사용하여 표면 처리된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.
- <22> [화학식 1]
- <23> $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$
- <24> [화학식 2]
- <25> $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$
- <26> [화학식 3]
- <27> $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$
- <28> (상기 화학식 1 내지 3 에서, M 은 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 로 이루어진 군에서 선택되어지는 금속이고, x 는 0~1, y 는 0.01~0.1, z 는 0.01~0.1, a 는 1.00~1.1 이다.)
- <29> 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질의 제조 방법으로서, $\text{Ni}_a\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_2$ 를 공침법으로 합성하고 이 물질에 LiOH 와 LiF, NaS 등의 분말을 혼합한 후 이 혼합물을 열처리하여 상기 화학식 1 내지 3 의 양극 활물질 화합물을 얻는 공정 및 이 화합물을 금속 알콕사이드 용액을 사용하여 상기 물질을 표면 처리하는 공정을 포함하는 상기 화학식 1 내지 3 의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는 방법을 제공한다.
- <30> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<31> 본 발명의 이차 전지용 양극 활물질로는 하기 화학식 1 내지 3으로 이루어진 군에서 선택되어지는 화합물이다.

<32> [화학식 1]

<33> $\text{Li}a\text{Ni}1-x-y\text{CoxMyO}2$

<34> [화학식 2]

<35> $\text{Li}a\text{Ni}1-x-y\text{CoxMyO}2-z\text{Fz}$

<36> [화학식 3]

<37> $\text{Li}a\text{Ni}1-x-y\text{CoxMyO}2-z\text{Sz}$

<38> (상기 화학식 1 내지 3 에서, M 은 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 로 이루어진 군에서 선택되어지는 금속이고, x 는 0~1, y 는 0.01~0.1, z 는 0.01~0.1, a 는 1.00~1.1 이다.)

<39> 상기 화합물을 제조하기 위해서 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 등으로 이루어진 군에서 선택된 금속을 공침시킨 구형 또는 유사 구형의 $\text{Ni}a\text{CoxMy}(\text{OH})2$ 분말을 사용하는 것이 바람직하다.

<40> $\text{Ni}a\text{CoxMy}(\text{OH})2$ 는 공침법으로 합성한다. $\text{Ni}a\text{CoxMy}(\text{OH})2$ 를 제조하기 위하여 먼저 니켈염, 코발트염과 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 등으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 염을 포함하는 용액을 제조한다. 이때, 전체 금속의 농도는 약 2.5 M가 되도록 제조하는 것이 바람직하며, 용매로는 물을 사용한다.

<41> 상기 제조된 금속 수용액과, 착체로서 $\text{NH}4\text{OH}$, 침전제로서 NaOH 를 오버플로우(overflow) 가능한 반응조에 연속적으로 공급한다.

- <42> 이때, 반응조의 온도는 약 50 ℃로 유지하는 것이 바람직하며, 반응조 내의 pH 는 11-12로 유지되는 것이 바람직하다. 또한 공급되는 금속과 NH_4OH 의 몰비는 1:0.4-1인 것이 바람직하며, 이들 반응조 내의 물질들을 약 900 rpm의 속도로 교반하면서 반응시키는 것이 바람직하다.
- <43> 상기 반응한 오버플로우된 반응 침전물을 물 또는 약산의 용액으로 중성이 될 때까지 세척한 후, 건조시켜 구형 또는 유사 구형의 $\text{NiCo}_x\text{My}(\text{OH})_2$ 분말을 얻는다.
- <44> 상기 제조된 $\text{NiCo}_x\text{My}(\text{OH})_2$ 분말에 LiOH 와 LiF 또는 NaS 등의 분말을 당량비 대로 측정하여 모르타르(mortar) 교반기에서 약 10 에서 30 분간 교반하여 균일한 혼합물을 제조한다.
- <45> 이 혼합된 분말을 가스분위기가 조절되는 로(furnace)에서 건조공기를 블로잉(blowing)시키면서 600 내지 800 ℃ 에서 18 내지 22 시간 열처리를 실시하여 상기 화학식 1 내지 4 의 양극 활물질의 분말을 합성한다.
- <46> 이 때 열처리 공정은 1 ~ 5 ℃/분의 속도로 승온하여 실시하고, 열처리 온도에서 일정시간 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다. 열처리 온도가 900 ℃ 이상이면 리튬이 분해되므로 바람직하지 않다.
- <47> 이렇게 합성한 분말에 대하여 금속 알콕사이드 분말을 알코올에 용해시켜 제조한 1 내지 30 중량%의 금속 알콕사이드 용액을 사용하여 표면 처리(coating)를 실시한 후 건조시킨다.
- <48> 금속 알콕사이드 용액을 사용하여 실시하는 표면 처리법(코팅법)에는 스퍼터링법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 딥 코팅(dip coating)법 등의 범용 코팅법이 있으

나, 가장 간편한 코팅법으로서 단순히 분말을 코팅 용액에 담그었다가 빼내는 딥 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다.

<49> 위에서 사용한 금속 알콕사이드 용액은 알코올과 그 알코올에 대하여 1 내지 30 중량%에 해당하는 양의 금속을 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조한다. 여기에서 알코올로는 메탄올 또는 에탄올을 사용할 수 있다.

<50> 또한, 금속으로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti 및 V 등을 사용할 수 있으며, Mg를 사용하는 것이 바람직하다. 이때 금속의 농도가 1 중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 용액으로 상기 화학식 1 내지 3 의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 금속의 농도가 30 중량%를 초과하면 금속 알콕사이드 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

<51> 이와 같이 금속 알콕사이드 용액을 코팅한 경우 표면 처리된 층의 두께는 1 내지 10 nm 가 바람직하다. 표면 처리된 층의 두께가 두꺼운 경우에는 전기적 특성은 저하되거나 안정성이 향상되는 효과가 나타난다.

<52> 또한, 활물질 표면이 금속 산화물로 코팅된 경우 활물질과 전해액과의 직접적인 접촉을 막아주기 때문에 수명 향상 효과를 가져오는 것으로 판단된다.

<53> 상기의 분말을 표면 처리한 후 200 내지 1000 ℃ 의 온도에서 2 내지 30 시간 열처리를 실시하여 표면 성질이 변화된 새로운 형태의 금속 산화물이 코팅된 상기 1 내지 3 의 이차 전지용 양극 활물질을 제조한다. 이렇게 표면 처리 한 후 열처리 시간은 바람직하게는 10 시간 정도이며, 열처리 온도는 300 내지 500 ℃ 정도가 바람직하다.

<54> 금속 알콕사이드 용액을 이용하여 표면 처리하여 제조된 상기 화합물 1 내지 3 의

물질 중 분말 입자 한 개를 선택하여 전자선(electron beam)을 조사하여 방출되는 2차 이온(secondary ion)을 검출하여 표면에 존재하는 금속을 정량, 정성 분석할 수 있는 SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)를 이용하여 분말 표면에 존재하는 금속을 정량, 정성 분석하였다. 상기 실험 결과 금속 알콕사이드로 표면 처리한 상기 1 내지 3 의 화합물의 입자의 표면에만 금속이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

<55> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다.

<56> 그러나, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

<57> 실시예 1

<58> $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{La}_{0.02-z}\text{F}_z$ ($x=0\sim1$, $y=0.01\sim0.1$, $z=0.01\sim0.1$, $a=1.00\sim1.1$) 를 제조한 후 이 물질에 금속 알콕사이드 용액으로 표면 처리하였다.

<59> 먼저, $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 를 제조하기 위해서 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_2$ 를 공침법으로 합성하였다.

<60> $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_2$ 를 제조하기 위하여 니켈염, 코발트염과 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 등으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 염을 포함하는 용액을 제조하였다. 이때, 전체 금속의 농도는 약 2.5 M가 되도록 제조하며, 용매로는 물을 사용하였다.

<61> 상기 제조된 금속 수용액과, 착체로서 NH_4OH , 침전제로서 NaOH 를 오버플로우(overflow) 가능한 반응조에 연속적으로 공급하였다.

<62> 이때, 반응조의 온도는 약 50 ℃로 유지하며, 반응조 내의 pH 는 11-12로 유지하였다. 또한 공급되는 금속과 NH_4OH 의 몰비는 1:0.4-1로 하였으며, 이들 반응조 내의 물질

들을 약 900 rpm의 속도로 교반하면서 반응시켰다.

<63> 상기 반응한 오버플로우된 반응 침전물을 물 또는 약산의 용액으로 중성이 될 때까지 세척한 후, 건조시켜 구형 또는 유사 구형의 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 분말을 얻었다.

<64> 상기 제조된 분말에 LiOH 와 LiF 분말을 당량비대로 측량하여 모르타르 교반기에서 약 10~30 분간 교반하여 균일한 혼합물을 제조하였다.

<65> 이 혼합된 분말을 가스 분위기가 조절되는 로에서 건조 공기를 블로잉시키며 700°C 에서 20 시간 열처리를 실시하여 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 양극 활물질을 합성하였다.

<66> 이렇게 합성한 분말에 대하여 알루미늄이소프로폭사이드(Al-isopropoxide) 분말을 알코올에 용해시켜 제조한 5 중량% 알루미늄이소프로폭사이드 용액을 사용하여 딥 코팅 방법으로 표면 처리를 실시한 후 건조시켜 300°C 의 온도에서 10 시간 정도 건조 공기 블로잉 조건에서 열처리를 실시하여 표면 성질이 변화된 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 표면에 산화알루미늄(Al_2O_3)이 코팅된 새로운 형태의 양극 활물질을 제조하였다.

<67> 실시예 2

<68> 상기 실시예 1에 있어서 양극 활물질이 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건과 방법으로

$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 분말에 산화알루미늄이 코팅된 분말을 제조하였다.

<69> 실시예 3

<70> $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한

후 이렇게 합성한 분말에 대하여 알루미늄이소프로폭사이드 분말을 알코올에 용해시켜 제조한 15 중량%의 알루미늄이소프로폭사이드 용액을 사용하여 표면 처리를 실시한 후 건조시켜 900 °C 의 온도에서 10시간 정도 건조공기 블로잉 조건에서 열처리를 실시하여 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 에 산화알루미늄이 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

<71> 실시예 4

<72> $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 을 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한 후 이렇게 합성한 분말에 대하여 알루미늄이소프로폭사이드 분말을 알코올에 용해시켜 제조한 15 중량%의 알루미늄이소프로폭사이드 용액을 사용하여 표면 처리를 실시한 후 건조시켜 900 °C 의 온도에서 10시간 정도 건조공기 블로잉 조건에서 열처리를 실시하여 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 에 산화알루미늄이 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

<73> 비교예 1

<74> 실시예의 결과와 비교하기 위하여 실시예 1의 제조 과정에서 금속 알콕사이드 용액으로 표면 처리하는 공정만을 제외하고 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 양극 활물질을 제조하였다.

<75> 먼저, $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 를 제조하기 위해서 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_2$ 를 공침법으로 합성한 후 여기에 LiOH 분말을 당량비 대로 측량하여 모르타르 교반기에서 약 10~30 분간 교반하여 균일한 혼합물을 제조하였다.

<76> 이 혼합된 분말을 가스 분위기가 조절되는 로에서 건조 공기를 블로잉시키며 700

℃ 에서 20 시간 열처리를 실시하여 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0102}$ 양극 활물질을 합성하였다.

<77> 비교예 2

<78> 실시예의 결과와 비교하기 위하여 La 의 조성비를 비교예 1의 0.01에서 0.02 로 변화시켜 비교예 1의 제조 방법으로 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0202}$ 양극 활물질을 제조하였다.

<79> 비교예 3

<80> 실시예의 결과와 비교하기 위하여 실시예 2의 제조 과정에서 금속 알콕사이드 용액으로 표면 처리하는 공정만을 제외하고 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.0102}$ 양극 활물질을 제조하였다.

<81> 먼저, $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.0102}$ 를 제조하기 위해서 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}(\text{OH})_2$ 를 상기 실시예의 공침법으로 합성한 후 여기에 LiOH 분말을 당량비 대로 측량하여 모르타르 교반기에서 약 10~30 분간 교반하여 균일한 혼합물을 제조하였다.

<82> 이 혼합된 분말을 가스 분위기가 조절되는 로에서 건조 공기를 블로잉시키며 700℃ 에서 20 시간 열처리를 실시하여 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.0102}$ 양극 활물질을 제조하였다.

<83> 비교예 4

<84> 실시예의 결과와 비교하기 위하여 Mg 의 조성비를 비교예 3의 0.01에서 0.02 로 변화시켜 비교예 3의 제조방법으로 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.0202}$ 양극 활물질을 제조하였다.

<85> 비교예 5

- <86> 실시예의 결과와 비교하기 위하여 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0102}$ 를 다음의 방법으로 제조하였다.
- <87> 먼저, $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_2$ 를 공침법으로 합성한 후 여기에 LiOH 분말을 당량 비 대로 측량하여 모르타르 교반기에서 약 10~30 분간 교반하여 균일한 혼합물을 제조하였다.
- <88> 이 혼합된 분말을 가스 분위기가 조절되는 로에서 건조 공기를 블로잉시키며 700°C 에서 20 시간 열처리를 실시하여 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0102}$ 양극 활물질을 합성하였다.
- <89> 이렇게 합성한 분말에 대하여 알루미늄이소프로폭사이드(Al-isopropoxide) 분말을 알코올에 용해시켜 제조한 5 중량% 알루미늄이소프로폭사이드 용액을 사용하여 딥 코팅 방법으로 표면 처리를 실시한 후 건조시켜 300°C 의 온도에서 10 시간 정도 건조 공기 블로잉 조건에서 열처리를 실시하여 표면 성질이 변화된 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0102}$ 표면에 산화알루미늄이 코팅된 새로운 형태의 양극 활물질을 제조하였다.
- <90> 실시예 1,2,3,4 및 비교예 1,2,3,4,5에서 합성한 분말에 대하여 XRD 로 구조 분석을 실시하여 그 성분을 확인하였고, SEM 으로 입자의 형상을 관찰하였으며, SIMS 와 TEM 으로 표면의 특성을 확인하였다.
- <91> 충방전 특성 평가
- <92> 실시예 1,2,3,4 및 비교예 1,2,3,4,5 로 제조된 양극 활물질 분말의 충방전 특성 평가를 위하여 코인형(coin type)의 반전지(half cell)를 제조하여 충방전 특성 평가를 하였다.

- <93> 먼저 반전지를 제조하기 위하여 도전제 및 바인더로는 리튬 이차 전지용 양극 극판 제조시 사용되는 도전제인 3 중량%의 카본(상품명:슈퍼 P)과 바인더로 3 중량%의 폴리비닐리덴플루오라이드(상품명: KF-1300)를 사용하였다.
- <94> 양극 활물질 분말과 도전제 및 바인더를 NMP 용매를 사용하여 알루미늄 호일 위에 테이프 캐스팅(tape casting)하여 전극 극판으로 제조한 후 리튬 금속을 대극으로 사용하여 코인형의 반전지를 구성하였다. 반전지를 구성한 후 본 발명에서 합성한 전극 활물질의 특성인 용량, 수명 특성을 평가하였다.
- <95> 이 충방전 평가를 실시하기 위하여 평가 조건은 2.75 V ~ 4.3 V 사이에서 0.1 C ↔ 0.1 C, 0.2 ↔ 0.2 C, 0.5 C ↔ 0.5 C, 1 C ↔ 1 C 의 조건으로 100 회씩 전류량을 변화시키며 평가하였다.
- <96> 이 충방전 특성 평가 결과를 도 1 내지 5에 나타내었다.
- <97> 도 1 은 알루미늄 알콕사이드 용액으로 표면 처리한 후 300 °C에서 열처리한 비교 예 1 의 (a) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 와 실시예 1의 (b) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 의 코인 전지의 초기 충방전 특성 결과를 나타내고 있으며 도 3 은 위의 (a) 및 (b)의 분말을 1 C 충방전으로 50 사이클 동안에 특성 평가를 한 것을 나타내고 있는데, 초기 방전 용량은 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 이 약 3 mAh/g 정도 우수하나 1 C 으로 50 사이클 동안 충방전한 경우 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 가 약 10 % 정도 더 방전 용량이 우수한 것으로 나타나 있다.
- <98> 또한, 도 2 및 도 4 는 실시예 1 의 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 를 알루미늄

늄알콕사이드 용액으로 표면 처리하지 않은 것(a)과 표면 처리한 것(b)의 초기 방전 용량과 1 C 충방전으로 50 사이클 동안에 특성 평가를 한 것으로 이에 의하면 초기 방전 용량은 약 1 % 정도 감소하였으나 1 C 충방전으로 50 사이클 동안에 특성 평가를 한 경우 74 %에서 92 % 로 약 20 % 정도 수명특성이 향상되었다.

<99> 도 5 는 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 를 알루미늄알콕사이드 용액으로 표면 처리한 것(a)과 표면 처리하지 않은 것(b)과를 1 C 충방전으로 50 사이클 동안 특성 평가를 한 것으로 수명 특성이 61 %에서 82 % 로 약 20 % 정도 향상되었음을 나타내고 있다.

【발명의 효과】

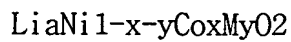
<100> 본 발명에 의하면 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M 은 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 로 이루어진 군에서 선택되어지는 금속이고, $x=0\sim1$, $y=0.01\sim0.1$, $a=1.00\sim1.1$ 이다.) 와 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ (M 은 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 로 이루어진 군에서 선택되어지는 금속이고, $x=0\sim1$, $y=0.01\sim0.1$, $z=0.01\sim0.1$, $a=1.00\sim1.1$) 의 분말에 각각 금속 알콕사이드 용액으로 표면 처리하여 열처리한 분말은 리튬 이차 전지에서 초기 방전 용량은 약 1 % 정도 작아지는 현상은 있지만 1 C 같은 고율 조건에서의 수명 특성은 표면 처리하여 코팅한 경우에는 1 C 충방전으로 50 사이클 동안에 약 20 % 정도 수명 특성이 향상되었음을 나타내어 장수명, 고용량의 소형, 대형 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공할 수 있게 되었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1 내지 3 로 이루어진 군에서 선택되어지는 화합물로서, 상기 화합물은 표면에 금속 산화물이 코팅된 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 1 내지 3 에서, M 은 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 로 이루어진 군에서 선택되어지는 금속이고, x 는 0~1, y 는 0.01~0.1, z 는 0.01~0.1, a 는 1.00~1.1 이다.)

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 화합물의 표면에 코팅된 금속 산화물은 Mg, Si, Ti, Al, V, Co, K, Ca, Na, B 로 이루어진 군에서 선택되어지는 금속의 산화물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서.

상기 화합물의 표면에 코팅된 층의 두께는 1 내지 100 nm 인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 4】

a) $\text{Li}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Ce}, \text{V}, \text{Ti})_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_2$ (M 은 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 로 이루어진 군에서 선택되어지는 금속이고, x 는 0~1, y 는 0.01~0.1 이다.)를 합성하는 단계;

b) 상기 화합물에 LiOH 와 LiF, 또는 NaS 분말을 당량비로 측량하여 모르타르 (mortar) 교반기에서 10 내지 30 분간 교반하여 균일한 혼합물을 제조하는 단계;

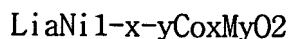
c) 상기 화합물의 분말을 가스 분위기가 조절되는 로에서 건조 공기를 블로잉시키며 700 내지 900 °C에서 15 내지 20 시간 동안 열처리를 실시하여 하기 화학식 1 내지 4 로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말을 제조하는 단계;

d) c) 단계에서 제조된 하기 화학식 1 내지 3의 화합물 분말을 (금속 알콕사이드 분말을 알코올에 용해시켜 제조한) 금속 알콕사이드 용액으로 표면 처리를 실시한 후 건조시키는 단계; 및

e) d) 단계에서 표면 처리가 된 하기 화학식 1 내지 3의 화합물을 건조 공기 또는 산소분위기하 블로잉 조건에서 열처리를 실시하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 1 내지 3 에서, M 은 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 로 이루어진 군에서 선택되어지는 금속이고, x 는 0~1, y 는 0.01~0.1, z 는 0.01~0.1, a 는 1.00~1.1 이다 .)

【청구항 5】

제 4 항에 있어서,

금속 알콕사이드의 금속은 Mg, Si, Ti, Al, V, Co, K, Ca, Na, B 로 이루어진 군에서 선택되어 지는 금속인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 6】

제 4 항에 있어서,

금속 알콕사이드 용액의 농도는 1 중량% 내지 30 중량% 인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 7】

제 4 항에 있어서,

(a) 단계에서의 $\text{Li}a\text{CoxMy}(\text{OH})2$ (M 은 Al, Mg, Sr, La, Ce, V, Ti 로 이루어진 군에서 선택되어지는 금속이고, x 는 0~1, y 는 0.01~0.1 이다.)는 금속인 M 또는 M 의 염과 니켈염, 코발트염을 포함하는 금속 수용액을 출발 물질로 하여 합성하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

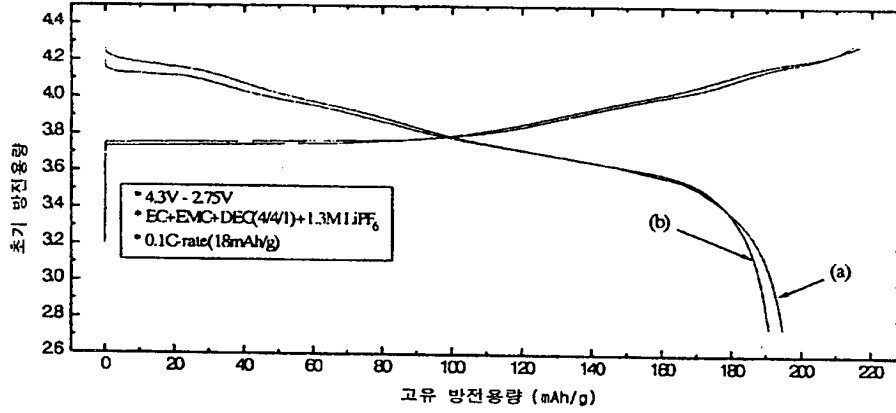
【청구항 8】

제 4 항에 있어서,

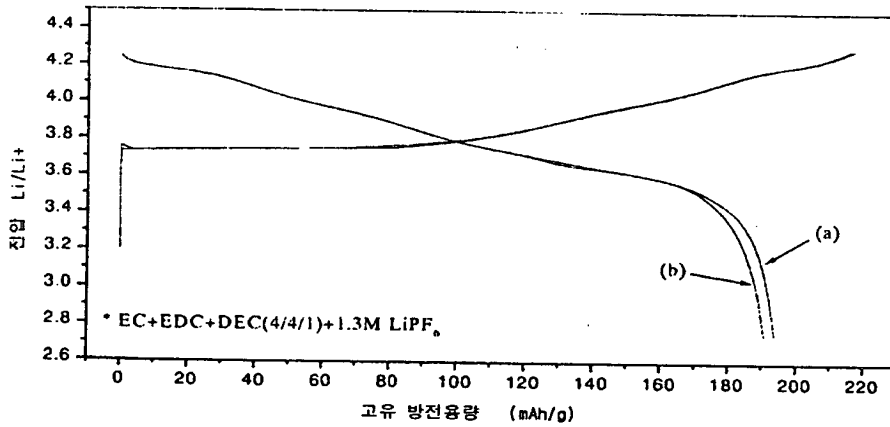
e) 단계에서의 열처리 온도는 200 내지 1000 ℃ 이고, 열처리 시간은 2 내지 30 시간인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【도면】

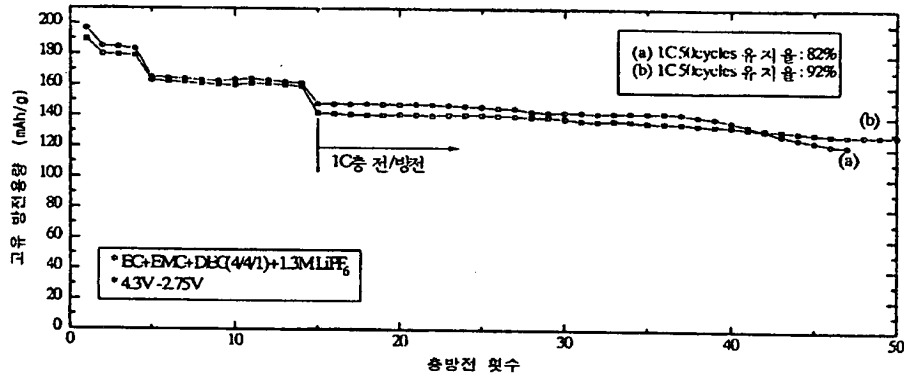
【도 1】



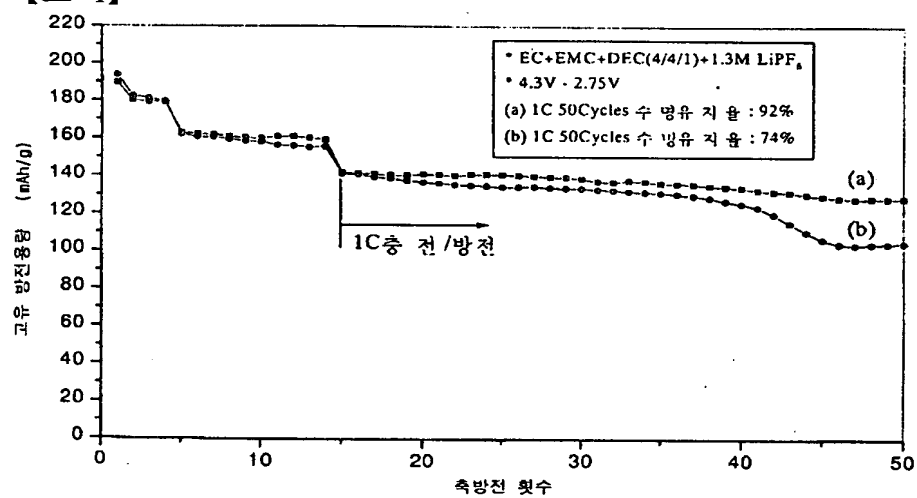
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

